

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.
C23C 14/04

(11) 공개번호 특 1999-0077617
(43) 공개일자 1999년 10월 25일

(21) 출원번호	10-1999-0008233
(22) 출원일자	1999년 03월 12일
(30) 우선권주장	FR98/03152 1998년 03월 13일 프랑스(FR)
(71) 출원인	상-고병 바트라주 빌라 르네 프랑스, 에프-92400 푸르브르와, 마비너 달자스 18
(72) 발명자	미네리슈무루 일본 오사카-후598-0023 오자카-시마다시 오노다이 2-7-1 타다나카기요하루 일본 오사카-후591-9023 시카미-시 니카모즈-조6-998-3 문경진, 조현석
(74) 대리인	

심사관: 임분

(54) 금속산화물(들)을 기초로 한층을 증착하기 위한 방법

요약

본 발명은, 기간 특하 투명한 기간(1) 상에 금속 산화물(들)을 기초로 한 연속 또는 불연속 층을 증착층-결루트(sol-gel route)를 통하여 증착하기 위한 방법으로서,

(a) 하나 이상의 금속 전구물질(precursor), 하나 이상의 킬레이트제(chelating agent)/안정화제(stabilizing agent), 선택적으로 하나 이상의 용매 및/또는 하나 이상의 도펀트(dopant) 전구물질로부터 증(sol)의 준비 단계,

(b) 상기 기간(1)의 면을 중 한 면의 최소 부분 상에 상기 층을 하나의 층으로 증착하는 단계,

(c) 상기 기간(1) 상의 층으로 증착된 상기 층의 최소 부분을 자외선으로 조사(Irradiation)하는 단계,

(d) 상기 자외선으로 조사된 적어도 바로 그 최소 부분의 층에 대한 열 처리 단계를 적어도 포함하는 방법에 관한 것이다.

도표

도 4

발명자

도면의 주요부 설명

도 1은 본 발명에 따라 연속 층을 증착시키기 위한 방법의 단계들에 대한 매우 개략적인 예시도.

도 2는 본 발명에 따라 불연속 층을 증착시키기 위한 방법의 단계들에 대한 매우 개략적인 예시도.

도 3은 증(sol)의 금속 전구물질들 위한 킬레이트제의 화학구조와 금속 전구물질/킬레이트제 복합체의 예시도.

도 4는 UV 선으로 조사되는 동안 증 증의 UV선/가시광선의 흡수 스펙트럼도.

도 5는 본 발명에 따라 얻어진 불연속 SnO₂를 기초로 한 층의 음극도.

<도면 주요 부분에 대한 부호의 설명>

- | | |
|-------------------|----------|
| 1 : 기간 | 2 : 증의 층 |
| 3 : 수지를 기초로 한 마스크 | 2' : 증착층 |

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 금속 산화물(들)을 기초로 한 층을 증착하기 위한 방법에 관한 것으로, 특히 최소한 일인의 전 기 전도성에 있는 층을 증착하기 위한 방법에 관한 것이다. 본 발명은 보다 구체적인 것은 높은 고유한 특성과 층의 두께로 인하여, 불투명한 층을 배치하지 않고도, 투명하게 되는 층에 관한 것이다.

본 발명은 특히 유리나 중합체(polymer)에 기초한 유기 기판(organic substrate type)의 투명한 기판 상에 그러한 층을 증착하는 것에 관한 것이다. 투명한 기판을 기초로 한 많은 제품들은, 예를 들어 정전 방지 기능, 낮은 전기 전도도, 또는 기밀 기능을 갖는 경우와 수도 있는 연속 코팅의 형태로 있는 층들이다. 또는 주어진 패턴 내에서 예정되는 불연속 코팅의 형태로 있는 그러한 층을 사실 필요로 한다. 이것은, 예를 들어 양호하고 균일한 높은 해상도(resolution)를 갖는 도전 요소/전극을 필요로 하는 기판을 갖는 경우, 즉 그 도전 전극들은 광면 소크린 타입의 방출 소크린의 유리 기판을 위한 전극일 수도 있고, 광전지를 위한 전극일 수도 있으며, 또는 기밀되는 윈도우, 안테나를 갖게 제2의 윈도우 또는 전자 기밀을 통하여 차폐막(shield)의 기능을 갖는 도전성 코팅을 갖는 창유리를 위한 도전성 층의 여러일 수도 있다.

많은 종속 기술들이 이러한 타입의 층에 대하여 이미 연구되어왔다. 일일 소위 "콜-겔(sol-gel)" 방법을 통하여, 금속 산화물 또는 실리콘 산화물을 기초로 한 층을 제조하는 것이 공지되어 있는데, 상기 원리는 유기 중합체의 합성과 유사하며, 금속 알콕시화물(metal alkoxide) 타입의 용액 내에서 분자 전구물질(precursor)의 중합 반응(polymerization)에 의해, 가수분해(hydrolysis)와 그후 대가 온도에서의 집적적 응축(condensation)에 의해, 산화물 조직망(network)을 형성하는 단계로 구성된다. 마지막 단계에서의 열 처리는 일정한 산화물의 층을 건조시키고 밀도를 높이는 것을 가능하게 한다.

본 발명은 용도면에서 아주 유익성이 있으며 사용하기에 아주 간단하다는 점에서 유리하다. 그러나, 본 발명은 다수의 제한 요건을 포함한다. 따라서, 조제한 화학적 환경들에 대하여 최적의 층 성는 특성을 얻는 것이 항상 가능하지는 않다. 더욱이, 지금까지는 불연속 패턴을 갖는 층이 요구되더라도, 특별한 방법을 사용하여 그때 예정되어야 하는 연속 층만을 얻는 것이 가능하였다.

본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

그러므로, 본 발명의 목적은 더 높은 성능을 갖는 층 및/또는 연속 또는 불연속 중 어느 하나의 층을 얻는 것을 특히 가능하게 해주는 콜-겔 루트에 의해 금속 산화물(들)을 기초로 한 층을 합성하기 위한 개선된 방법을 제공함으로써 이러한 단점을 보완하는 것이다.

본 발명의 목적은 "우선 특히 투명한 타입의 기판 상에 금속 산화물(들)을 기초로 한 연속 또는 불연속 층을 콜-겔 루트를 경유하여 증착시키기 위한 방법이다. 본 방법은,

- (a) 하나 이상의 금속 전구물질(precursor), 하나 이상의 킬레이트제(chelating agent)/안정화제(stabilizing agent), 선택적으로 하나 이상의 용매 및/또는 하나 이상의 도펀트 전구물질로부터 콜(sol)의 준비 단계,
- (b) 상기 기판의 면을 중 한 면의 최소 부분 위에 층으로서의 상기 콜을 증착하는 단계,
- (c) 상기 기판 상의 층으로 화학적 상기 콜의 최소 부분을 자외선으로 조사(irradiation)하는 단계,
- (d) 상기 자외선으로 조사된 적어도 바로 그 최소 부분의 콜의 열 처리 단계를 적어도 포함하는 방법에 관한 것이다.

본 발명의 견지에서, 본 "불연속" 층이라는 용어는 연속 층으로 시작하여 예정에 의해 통상 얻어지는 층들과 같이, 주어진 패턴으로, 직접적으로 연속이 아닌 형태로 얻어진 층을 의미하는 것으로 파악할 된다. 간단하게 하기 위하여, 전술한 발명의 모든 단계에서, 다만 "콜"의 형성과 사용은 콜-겔 방법을 사용하는 현지의 분야에서와 같은 용어를 사용하여 언급될 것이다. 그러나, 일단 기판 상에 층으로 증착되고, 이 "콜"은 콜에 포함되어 있는 여러 가지 화학적 종(species)들 사이의 반응에 의하여 일어나는 중성의 변경으로 결과 변환될 수 있다는 것은 당업자들에게는 명확하다.

본 발명의 방법을 실시하는 일방법에 따라, 조사 단계(irradiation phase)(c)는 $n\lambda(n \geq 1)$ 반복된다,

제 1 단계를 배제하지 않는, 본 방법을 실시하는 다른 방법에 따라, $p\lambda(p \geq 1)$ 반복되는, 열 처리단계(d)가 있다.

미리하여 선호되는 변형은 최소한 조사 단계(c) 및/또는 최소한 열 처리 단계(d)가 (조사 단계와 열 처리 단계 사이의 다른 처리 단계 사이의 다른 처리 단계를 삽입하는 가능성을 배제하지 않음) 조사 단계를)와 열 처리 단계(들)를 교번하기 위하여, 한번 반복된다에 대해 있다. (또한 첫 조사 단계(c) 전에 열 처리 단계를 삽입하는 것도 가능하다).

사실, 본 발명의 방법의 단계들(a), (b), 및 (d)의 원리는 표준 콜-겔 방법에서 일반적으로 발견되는데, 예컨대 이 방법은 절로 전파되며 또한 열 처리에 의해 최종 산화물로 밀도가 높아지는 콜의 단계에 의지하고 있기 때문이다. 따라서, 본 발명은 자외선(이하 UV라 지칭될)으로 콜 층을 조사하는 단계는 본 방법 내로 삽입하는 것은 그 층이 합성되는 방식을 상당히 변화시킨다는 것을 발견하게 하였다: 이것은 UV 선이 한편으로는 금속 전구물질과, 다른 한편으로는 콜 내에 포함된 안정화제/킬레이트제 사이에 형성되는 결합에 있는 복합(complex)의 불안정(destabilization)을 촉진한 것 같기 때문이다. 미리하여 이 불안정은 금속 전구물질의 제1인 예는 중합 반응(prepolymerization)을 매개하기도 한다.

그러므로, UV 선에 대한 이 예까지 못한 영향은 본 발명의 범주 내에서, 특히 그로부터 이익을 끌어 낼 수 있도록 하는 두 가지 다른 방식으로 개발될 수 있게 하였다: 만약 연속 금속 산화물을 기초로 한 층을 만들기 희망한다면, 콜의 전체 층 상에 UV 선의 조사 단계나 단계들과 열 처리 단계나 단계(들)을 삽입하는 것이 가능하다. 그후, UV 선으로 상기 층의 중합 반응을 보다 잘 제어하는 것이 그리므로 매우 유리하고, 또한 그리하여 최소한 몇몇 경우에는 주어진 화학적 콜 합성물에 대하여 상기 층의 어느 정도 최종 특성을 향상시키는 것 특히 전기적으로 더 도전성이 있게 만드는 것이 가능하다는 것이 밝혀져

왔다. 또한 UV 선에 대한 노출은 충을 제조하기 위한 방법을 과도하게 복잡하게 하지 않고도 산화물의 골격과 온도에 영향을 줄 수 있다는 것이 관측되었다.

만약 조제된 패턴을 갖는 불연속 충을 얻는 것을 희망한다면, UV 선에 대한 노출은 상기 충을 형성하는 예비 절지(posterior)를 갖지 않고도, 적절적으로 그러한 충을 얻는 것이 가능하게 해주었다. 이것은 단계(c)나 최소한 하나 이상의 단계들(c) 동안에, UV 선으로 충 충을 전체는 아니더라도 산화물을 증착시키는 것을 원하는 기판의 영역에 대응할 수 있는 영역 내에 선택적으로 조사하는 것이 가능했기 때문이다. 따라서, 조사되지 않는 영역에서, 금속 전구물질들이 안정적으로 본질적으로 축들의 형태로 차단된(blocked) 상태로 남아 있는 동안, 국부적인 영역 내에 상기 충 충을 예비 중합(prepolymerize)시키는 것은 가능하다. 사실, 마당에서 설명되어지는 바와 같이, 충의 조사되지 않는 영역은 그후 상마스크로 쉽게 제거될 수 있어서, 예비 중합되어 조사된 영역만을 남기게 되는데, 그때 상기 충이 조사되는 선택적 방법에 의해서 결정되는, 희망하는 패턴을 갖는 불연속 충을 얻기 위하여 충분히 영역으로 좁히기 가능하게 할 수 있다.

미판한 선택적 조사 방식은 여러 가지 방법으로 실행될 수 있다. 제한하지 않는 범위 내에서, 상기 충 충으로 제조되는 기판의 면 상에 또는 만약 기판이 UV 선에 본질적으로 투명한 재료로 제조된다면, 그 기판의 반대면 상에, 상기 기판에 대하여 선택적인 운동을 하는, 복사선을 채널링(channeling)할 수 있는, 상기 기판을 노출하는, UV 선의 소스를 사용하는 것은 특히 가능하다.

선택적인 조사(irradiation)를 얻기 위한 다른 방법은 상기 충 충과 상기 UV 선의 방출 소스 사이, 여기에서는 바로 충 충을 위해 또는 기판이 UV선에 투명하다면 기판의 반대면 상에, 마스크(mask)를 삽입하는 것이다.

상기 마스크는 상기 충 충으로부터 어느 정도의 거리를 두고 설치될 수 있고, 상기 UV 소스는 충 충 상에 UV 선이 바람직하게 조사하도록 상기 마스크에 대하여 적절히 배열된다. 그러므로, 소정의 거리에 있거나 또는 유리 기판의 마스크를 하지 않은 면에 상기 충 충과 접촉하여 있도록, 상기 충 위에 놓여지는 유리 기판과 같이 UV 선에 투명한 기판 상에, 예를 들어 마스크를 코팅하는 것은 가능하다.

또한 상기 마스크는 상기 충 충과 직접 접촉이 일어나 수 있으며, 그 때 상기 마스크를 균일하게 지지하도록 하는데 충분한 정성을 갖도록 하기 위하여 약간 상기 충을 미리 처리(예를 들어 아주 적당히 가열하는 것) 하는 것도 바람직하다.

요약하면, 선택적인 UV 선 조사 단계는 다음의 단계(상기 충은 이미 결의 농도를 가졌다고 생각한다), 즉

- ① 상기 충 충 위에 놓여지는 제 2 유리 기판 상에 상기 마스크의 상기 충 충 위 또는 상기 충 충 가까이에서의 종적 단계와,
- ② 상기 마스크를 통하여 UV 에 의해 상기 충 충의 선택적인 조사 단계와,
- ③ 상기 마스크의 제거 단계와,
- ④ 상기 조사 단계 동안 마스크되는 상기 충 충 영역의 제거 단계를 포함할 수 있다.

(만약 몇몇 선택적인 조사 단계가 본 방법 내에 제공된다면, 단계(3) 및/또는 단계(4)는 하나 이상의 단계 특별한 마지막 단계, 및 단계 각각에 대해서가 아닌 단계 동안에만 실행될 수 있다는 것은 물론이다.)

상기 마스크는 특히 마스크의 화학적 성질에 따라 여러 가지 방식으로 제거될 수 있다. 그 가장 간단한 방법은 만약 마스크가 상기 충 충 위에 직접 중합되어 있다면, 기계적인 마찰을 사용하여 껍질을 벗겼을 때(peeling) 제거하는 것이다. 마스크가 상기 충 충 위에 놓여 있는 다른 기판 위에 중합되어 있을 때는, 상기 다른 기판을 간단히 제거하는 것으로 충분하다.

또한 마스크된, 조사되지 않는 영역의 제거는 여러 가지 방식으로, 특히 화학적인 방법으로, 즉 적절한 일반적으로는 유기 용매나 용매의 혼합물에 용해시킴으로써 수행될 수 있다. 또한 상기 마스크된, 조사되지 않는 영역의 제거는 용매(들)의 전해조(bath) 내에 상기 기판을 잠기게 함(immersing)으로써, 상기 용매(들)를 상기 충 충 등에 스프레이(spraying)으로써, 헹굼 동작(rinsing)으로써, 수행될 수 있다. 조사되는 영역 그 자체들은 영역의 축합이 훨씬 더 밀박(pronounced)하기 때문에 이러한 제거 처리에 저항할 것이다.

본 발명에 따라 상기 충 충을 준비하기 위한 단계(a)에서 사용될 수 있는 여러 가지 화학적 종들이 제한을 하지 않는 방식으로 이제 설명된다.

금속의 전구물질 또는 전구물질들은 할로겐화물(halide) 탄인의 금속 염류(metal salts), 유기 금속 화합물 및 금속 알콕시화물(alkoxide)로부터 유리하게 선택된다. 본 발명은 특히 주석 산화물을 기초로 한 충의 형태에 관한 것이기 때문에, 미러하여 다음에 나열되는 화합물, 즉 SnCl_4 , SnCl_3 , Sn-2-에틸헥사노에이트 ($\text{Sn-2-ethylhexanoate}$), 화학식 $\text{Sn}(\text{OR})_4$, 또는 SnR'_4 의 알콕시화물(R, R'는 주석 테트라이소프로파록사이드(tetraisopropoxyide): $\text{Sn}(\text{O-}i\text{-Pr})_4$)와 같은, 1C 내지 6C의 탄소를 포함하는, 알킬 탄인의, 동일하거나 다른, 선형 기(Linear radical)이거나 지류 기통(branched radical)이다거나 연금질 수 있다.

케톤(ketone) 및/또는 에스테르 기능성을 갖는 적절한 유기 분자, 특히 β -다이케톤(β -diketones)에 속하는 분자로부터 선택되는 것이 바람직하다. 언급될 수 있는 예로는 2,4-펜타디온(2,4-pentanedione), 1-페닐-1,3-부타디온(1-phenyl-1,3-butanedione) 및 에틸 아세토아세트레이트(ethyl acetoacetoate)이다.

도펀트가 없는, 금속 산화물의 상기 충은 유전체 재료 처리 행태는 절연성이 있거나, 산화물 격자 내에 특히 산소 빈 자리(oxygen vacancies)가 있을 때는, 약간의 전도성이 있을 수 있다. 그러나, 상기 충에 만약 산마스크로 또는 전도성을 보장해주기를 원한다면, 상기 충에 도펀트의 전구물질을 첨가함으로써 산화물을 도우려는 것이 필요하다. 이 도펀트는, 할로겐을 운반하는 전구물질이 아니라 예를 들어 할로겐화되는(halogenated) 유기산, 특히 트리플루오르화 아세트산(trifluoroacetic acid)과 같은 플루오르

화되는 유기산인, 할로겐일 수 있다. 도판트는, 형성된 금속 산화물의 주요 금속을 대체할 수 있는 금속 일 수 있다. 만약 주석 산화물층을 도우징하기를 원한다면, 적절한 도판트 금속이 무기물표의 V_2O_5 즉, 즉 그 전구물질이 금속 할로겐화물(예를 들어, SnCl_4 또는 SnCl_2)의 형태일 수 있는 비소(As)나 안티몬(Sb) 타입으로부터 선택될 것이다.

선택 용해는 본질적으로 유기 용매, 특히 에탄올이나 이소프로판올(isopropanol) 타입의 알코올 기능층 갖는 용매인 것이 바람직하다. 또한 예를 들어 소듐 수산화물(sodium hydroxide) 용액이나 암모니아수로 제조된 무기물(inorganic)일 수 있다.

마스크가 상기를 층의 선택적인 UV 조사 단계를 실행하는데 사용되는 변형에서, 조사 단계는, 예를 들어 광저지 방법인 포토리소그래피(photo lithography)로, 광학적 포토마스크(photomask) 타입의, 수지를 기초로 하도록 선택될 수 있다. 또한 상기 마스크는 앞에서 언급된 배아 필름, 유기 타입의 기판 상에 종착될 수 있다.

상기 층 중적 단계(b)는 그 두께, 범위(예를 들어 5 내지 1000nm 사이, 바람직하게는 10nm 이상의 두께를 갖는 균일한 두께로 층 중을 종착하게 하주는 임의의 광자원 기법으로 실행될 수 있다. 따라서, 상기 층을 종착하는 것은 스핀 코팅(spin coating) 방법, 담금 코팅(dip coating) 방법, 라미네 코팅 방법(laminar coating), 스프레이 방법, 또는 롤러 코팅(roller coating)이나 메니스커스 코팅(meniscus coating)이라는 이름으로 공지된 방법으로, 가능하다.

상기 UV 조사 단계(c)는, 상기 층의 층 상에서, 약 $150\text{mW}/\text{cm}^2$ 특히 100 내지 $200\text{mW}/\text{cm}^2$ 사일로 측정된 광의 세기를 갖는, 300nm 주파수에 특히 250 내지 360nm 사이의, 복사선을 주로 사용하는 것이 바람직하다.

상기 열 처리 단계(d)는 최소한 100°C , 특히 200 내지 550°C 사이에서 일반적으로 수행된다. 상기 온도는 특히 기판이 유리로 제조되거나 유기 중합체를 기초로 한 경우라면 기판의 화학적 성질과 부합하게 하기 위하여 이 범위에서 조절될 수 있다.

또한 본 발명은 유리로 제조되거나 유기 중합체(들)를 기초로 한 투명한 기판, 또는 세라믹이나 비드로세라믹(vitroceraimic) 재질을 기초로 한 기판 또는 실리콘을 기초로 한 기판 상에 상기 층들의 종착에 대한 본 발명에 따른 방법의 응용에 관한 것이다.

또한 본 발명은 도우징된 주석 산화물 즉 F_2SnO_2 , Sb_2SnO_2 또는 As_2SnO_2 타입의, 선택적으로 도우징된 주석 산화물을 기초로 하거나, 또는 그밖에 주석이나 도우징된 인듐 산화물(indium oxide: ITO)를 기초로 한 연속 또는 불연속 층의 종착에 대한 방법의 응용에 관한 것이다. 이리하여, 본 발명은 전기 전도성을 갖는 SnO_2 를 기초로 한 예칭된/패터화된 층의 형성에 특히 매우 적합한 경우임이 밝혀졌다. 이제 지금까지, 이러한 층들은 특히 화학적으로 저항성이 있는 것으로 알려진 있기 때문에 증착의 화학적 에칭 기술을 사용하여 예칭하는 것이 어려운 것으로 간주되었다. 또한 본 발명은 직접적으로 불연속 SnO_2 를 기초로 한 층을 얻기 위한 방법에 관한 것이다. 그런 층들은 일반적으로 5 내지 1000nm 사이, 특히 최소한 10nm를 포함하는 두께를 갖는다.

마지막으로 본 발명의 주제는 여러 가지 분야에서 전도성 요소/전극 또는 절연 방지 코팅의 제조에 대한 본 발명에 따른 방법의 응용에 관한 것이다. 이 응용 분야는, 예를 들어 줄 효과(Joule effect)를 사용하여 가열되는 윈도우나 절연 방지 윈도우 또는 특히 자동차나 항공기에 장착하기 위한 안테나를 수용하는 윈도우를 위한 전도성 레이어를 제조하는 것을 목적으로 하는, 유리 제조 산업일 수 있다. 또한 본 발명(예)의 다른 방법들, 예를 들어 광학 근처에 위치된 발명의 윈도우를 위한 전자기 파를 하하여 차폐막(shield)의 기능을 갖는 코팅을 제조하는데 사용될 수 있다. 또한 본 발명은 환경적 산업일 수 있다. 마지막으로 본 발명은, 예를 들어 원자 스프레이 타입의 발을 스크린의 전면 또는 후면, 안테나 수송기이라고 불리는 스크린, 또는 그밖의 텍스처(tactile) 스크린, 및 줄다 일반적으로 복사선 특히 가시광선을 수산, 흡수하며 또는 방출할 수 있는 스크린/윈도우의 타입을 제조하는 것을 목적으로 하는 전자 광학 산업일 수 있다.

또한 본 발명은, 전술하여 설명된 기판, 및 연속 또는 불연속/예칭되는 층을 특징으로 하는 기판, 금속 산화물(들)을 포함하는 기판, 및 전술한 방법에 따라 종-결 두트를 함유하여 알려진 기판에 관한 것이다.

또한 본 기판은 추가적인 박막을 가질 수 있다. 바람직한 실시예에 따라, 상기 기판은 특히 유전체 재질(예를 들어 TiO_2 , ZrO_2 또는 산화물과 같은 금속 산화물(들), 산화카바이드(oxycarbide), 실리콘의 산화물 산화물(axinitride) 또는 실리콘의 질소화물(nitride)로 제조되는 최소한 다른 박막(thin film)을 가진다. 상기 박막(들)은 본 발명에 따른 상기 층 아래에 위치된다. 또한 이 '하부 층(들)'은 다른 종착 기술(즉, 스퍼터링(cathodic sputtering), CVD 등과 같은 진공 증착 기술)을 배제하지 않는, 종-결 두트를 함유하여 얻어지는 것이 바람직하다. 상기 박막은 10 내지 150nm 사이, 특히 15 내지 60nm사이 또는 40 내지 70nm 사이에 포함되는 기하학적인 두께를 가질 수 있고 그 화학적 성질과 그 두께에 따라, 다른 로컬 발/표기 기판으로부터 일컫는 원소(alcaline element)를 포함한 광택, 즉 광학적 역할 또는 앵커링(anchor) 역할 등을 갖는 층)을 수할 것이다. 그것은 연속적인 것이 바람직하다. 또한 예칭될 수 있다.

본 발명은 아래 도면으로 예시되는 제한받지 않는 예를 사용하여 좀더 상세히 설명될 것이다.

도면의 구성 및 설명

상세한 설명의 전여 부분에서, 상기 사용되는 기판은 각각의 예에 따라 설명될 것이다. 상기 기판들은 포로 실리콘-기-소다-라임(silica-soda-lime) 부유 유리(float glass) 기판들이거나 인공변조 제7053호 하세코닝(Corning)으로써 시판되는 타입의 알칼리가 없는 유리(alkali-free glass) 기판이나, 또는 SiO_2 나 실리콘 기판을 중 여는 하나이다.

또한 특히 전자 공한 분야에서 응용하기에 적합한 나머지 유리 합성물에 예를 들어 특허 W096/11887, W098/40320, 및 EP-854 117호에 서술된다.

모든 상기의 예들은 도출된되지 않았거나 두께가 대략 100nm(10 내지 1000nm)인 불소나 안티몬으로 각각의 경우에 구체화되어 도출된 산화물을 기초로 한 층의 증착에 관한 것이다.

10b) 발명에 따른 두 개의 종-결 증착 방법의 주요 단계는 도 1 및 도 2에서 개략적으로 도시되는데, 도 1은 연속 증착에 관하여 도시된 것이고, 도 2는 불연속 증착에 대하여 도시된 것이다.

도 1에 따라,

→ 제 1단계(a)에서, 규칙적이고 균일한 플 층(2)을 갖는 기판(1)이 제공되는데, 상기 층의 합성물은 예 제 1 설명될 것이며, 그 층 합성물은 하나 이상의 주석 전구물질과 상기 층을 안정화시키면서, 또한 상기 금속 전구물질 분자들 사이의 반응이 너무 급속히 일어나 제어되지 않는 것을 피하기 위하여, 적어도 하나의 주석 전구물질과 주석 전구물질을 할레이트화 하기 위한 작용제(agent for chelating)를 포함한다. 상기 플은 건조시켜서 결의 농도를 가지며, 상기 결의 층은 굳게 된다.

→ 단계(b)에 따라, 상기 전체 층(2)은 일종의 광분해(photolysis)로 형성된 척층을 불연속하게 하는 UV 복사선에 노출되며, 금속 전구물질들 사이의 연쇄 반응으로 상기 층의 급속한 예비 중합 반응(prepolymerization)을 일으킨다.

→ 미리하여 중합된 층(2')은 단계(c)에서 그후 무기 금속 산화물 구조만을 유지하기 위하여 치말화를 이루어도록 의도된 열 처리 단계로 진행되어야 한다.

도 2에 따르면, 주석 산화물을 기초로 한 층은 직접적으로 다음의 주어진 패턴으로 얻어진다:

→ 단계(a')는, 앞에서와 같이, 상기 기판(1) 상에 규칙적인 플 층(2)을 증착시키는 것으로 이루어져 있다.

→ 단계(b')는 상기 층(2)과 접촉하고 있는 포토리소그래피에 의한 수지를 기초로 한 마스크(3)를 증착시키는 것으로 이루어지는데, 그 정성도는 적절한 방식으로 앞에서와 같은 방식으로 조절된다.

→ 단계(c')는 상기 층(2) 및 마스크(3)의 복합체를 UV 선으로 조사하는 것으로 이루어진다. 상기 마스크(3)가 상기 UV를 필터링하기 때문에, 영역(2') 안에 실제로 상기 UV 에 노출되고 복사선의 효과 하에서 예비 중합 반응을 한다.

→ 단계(d')는 상기 마스크(3)를 예를 들어 필링(peeling)으로써 제거하는 것으로 이루어지는데, 미리하여 조사되지 않은, 그러하여 밀도가 커지지 않고, 영역(2')과 같이 예비 중합되지 않은, 상기 층(2)의 영역(2')이 노출된다.

→ 단계(e')는 상기 조사되지 않은 영역(2')을 제거하는 것으로 이루어지는데, 이는 적당한 유기 용매, 특히 알코올 기능을 갖는 유기 용매, 또는 소용 수산화물 용액이나 암모니아수로 된 무기 용매로 상기 기판(1)을 간단히 헹구으로써 얻어질 수 있다.

→ 도시되지 않았지만, 마지막 단계는 금속 산화물로까지 그 농도를 완전히 밀집시키기 위하여 잔존하는 영역(2')을 열 처리하는 것으로 이루어진다. 상기 마스크(3)를 제거하는 패턴에 따른 패턴으로 예정된 층이 그러하여 직접적으로 얻어진다.

표 1의 일련의 예(1 내지 5)는 금속 전구물질로서 주석 테트라이소프로필레이트를 갖는 플을 사용한다. 상기 플들의 준비는 다음 방법으로 일어난다:

→ 주석 테트라이소프로필레이트(Sn(O-IPr)₄)가 용매, 이소프로판올(i-PrOH)에서 용해된다.

→ 주석 전구물질을 위한 할레이트제, 즉 도 3(a)에서 도시되고, 아세틸아세톤(acac)이라고도 또한 불리는, 2,4-펜타디온(2,4-pentanedione)이나, 또는 도 3(b)에서 도시되고, 1-페닐-1,3-부탄디온(1-phenyl-1,3-butanediol)이라고도 또한 불리는, 반조일아세톤(Bzac)이, 예에 따라, 상기 용액에 첨가된다.

→ 다음으로, 상기 플의 정성도가 상기 플을 얻기 위하여, 이소프로판올과 물(H₂O)을 첨가함으로써 조절된다.

할레이트제는 상기 주석 테트라이소프로필레이트를 안정화시킨다. 미리하여 아세틸아세톤은 도 3에서 도시된 척층을 형성하기 위하여 주석 알콕시화물의 알콕시 그룹의 치환 반응으로써 상기 주석을 갖는 화학 결합을 형성한다.

아래의 표 1은, 5 개의 예 중 각각에 대하여, 주석 전구물질의 단위 몰당 몰 단위로 표시된, 상기 플의 정확한 합성물을 나타낸다.

표 1

	Sn(O-IPr) ₄	i-PrOH	AcAc	Bzac	H ₂ O
예 1	1	30	1		
예 2	1	30	2		
예 3	1	30	1		2
예 4	1	30	2		2
예 5	1	50		1	2

표 2의 알런의 예(6 내지 9)는 주석 전구물질로서 주석 2염화물(SnCl_2)을 갖는 졸을 사용한다. 상기 졸의 준비는 다음 방법으로 수행된다.

→ 예(6 내지 9)에 대하여, SnCl_2 와 아세틸아세톤의 혼합물은 1/20 몰비로 준비되고, 그후 어느 것도 첨가되지 않던지(예 6). 또는 도판트가 첨가(예 7, 8, 9)되는데, 예 7의 경우에는 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, 예 8의 경우에는 SnCl_4 , 예 9의 경우에는 SnCl_2 의 도판트가 0.1%의 도판트/ SnCl_2 몰비를 갖게 첨가된다.

→ 예 10에 대하여, SnCl_2 및 에탄올의 혼합물은 1/20 몰비로 준비되는데, 그후 에탄올에서의 SnCl_2 도판트는 (0.05%의 SnCl_2 / SnCl_2 몰비로) 첨가된다. 마지막으로, 에탄올에서의 아세틸아세톤은 0.4%의 $\text{AcAc}/\text{SnCl}_2$ 몰비로 첨가된다.

→ 예(1 내지 5)에 따라 준비되는 상기 졸은 다음 방법으로 사용된다.

→ 상기 사용되는 기판은 크기가 $20\text{mm} \times 20\text{mm}$ 이고 두께가 1mm 인 SiO_2 기판이다.

→ 상기 5 개의 졸 각각은, 상기 졸 건조중에서 유리로부터의 제거율이 대략 0.20 또는 0.4mm/분인 비음로, 딥-코팅(dip-coating) 기법을 사용하여 유리 상에 두께가 대략 20 내지 500nm의 박막층으로 증착된다.

→ 급속하게걸의 농도를 측정하는, 5개의 졸 층을 갖게 제공되는 5개의 기판이 얻어진다.

→ 다음으로, 5개의 유리는 결의 필름 위에 빛의 세기가 대략 $150\text{mW}/\text{cm}^2$ 이고, 파장이 250 내지 360nm 를 갖는 UV-복사선에 노출된다.

→ 다음으로 5개의 유리는 주석 산화물 층으로 상기 결의 전전을 완성하기 위하여 100 와 600°C 사이의 온도에서 열처리된다.

도 4는 예 5에 따른 상기 결 층을 UV에 노출하는 단계 동안에 상기 결 층의 가시광선 및 UV 섹션에서의 흡수량의 점진적인 변화를 도시한다. 335nm($\text{Sn}(-\text{O}-\text{Pr})$)와 BzAc 로 형성된 학물에서 $x-x^*$ 전이에 대응하는 복사파). 주위에 초기에 관측된 흡수 대역은 세기가 강하게 감소하고 조사 360초 후에는 거의 완전히 사라진다. 그러므로, 상기 학물은 완전히 UV에 의해 분산정하게 수분해에 사라진다, 상기 결의 두께는 상기 UV 조사 단계 동안에 대략 30% 만큼 감소된다.

마래의 표 2는 예 3의 경우에, 열 처리 단계의 마지막 단계를 수행하는데 사용되는 온도($T(^{\circ}\text{C})$)의 함수로 얻어진 상기 SnO_2 층의 S/cm 단위로 전기 전도도($\sigma(\text{UV})$)의 값을 나타낸다. (예 3'는 예 3과 유사한 방법으로 제조되나, 전술한 인공된 코닝 유리 기판 상에 제조된다.)

[표 2]

예	3	T	σ
		100	0.9×10^{-6}
		200	5.0×10^{-6}
		300	2.0×10^{-6}
		400	7.0×10^{-7}
		500	1.8×10^{-7}
		600	4.4×10^{-7}
예	3'	450	5.0×10^{-7}

● 예(1a 내지 5a)에서, 예(1 내지 5)에서와 같은 동일한 졸이 사용되나, 다만 실리콘 기판 상에 사용된다. 상기 필름 UV에 노출하기 전에, 상기 필름은 수분 동안 대략 50-100°C에서 건조시킴으로 약간 경화되고, 마스크로 코팅된 유리 기판은 그 표면 상에 증착된다. 상기 마스크는 '테스트 타겟 USAF 1951'의 이 필름으로 컴퍼니 에드문드 사이언티픽 컴퍼니(the company Edmund Scientific Company)사에서 판매된다. 그것은 폭이 대략 10 내지 20cm 인 평한 판 모양의 형태인데, 서로가 20 내지 50mm의 거리만큼 떨어져 있다. (상기 필름 미리 건조시키는 것은 상기 결이 대략 $10^5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 의 충분한 점성에 도달하게 한다).

대략 100nm의 두께에 걸쳐 매우 고도의 분해도를 갖는 상기 마스크의 패턴을 재생산하는 층들이 얻어진다. 이것은 예를 들어, 대략 100nm에 대하여 표면 프로파일로미터(surface profilometer)에 의해 얻어지고 측정되는 상기 층의 프로파일(profile)을 도시하는, 도 5에서 도시될 수 있다.

● 예(6 내지 9)에 따라 준비된 상기 졸은 다음 방법으로 사용된다.

→ 사용되는 상기 기판은 전술한 인공된 코닝 유리이다.

→ 기판 당 상기 졸 각각의 하나의 층은 스핀 코팅으로 증착된다.

- ⇒ UV 조사선은 10분 동안 예(1 내지 5)에 대하여 이전에 한 것과 같이, 수행된다.
- ⇒ 다음으로, 대략 5분간의 열 처리 단계가 이전의 것과 같이, 350 내지 550°C 사이의 온도에서 수행된다.
- ⇒ 이것은 'UV' 조사-상태와 열 처리 단계를 교번함으로써 4번 반복되는데 전술한 비와 같은 동일한 온도에서 1시간 동안 열 처리 단계에서 끝난다.
- ⇒ 마지막으로, 상기 마지막 층의 고유 저항은 2개의 은 전극으로 측정된다.
- 표 3은 상기 예의 각각에 대하여 상기 층의 특성, 열처리온도(T(°C)), 및 대응하는 고유 저항(ρ)($\Omega \cdot \text{cm}$)을 요약한 것이다.

표 3

	T	350	400	450	500	550
예 6	SnO_2	1.2	2.6×10^{-2}	2.0×10^{-2}	2.3×10^{-1}	
예 7	$\text{SnO}_2(\text{F})$		2.4	7.0×10^{-2}	2.9×10^{-2}	2.5×10^{-2}
예 8	$\text{SnO}_2(\text{Sb}^{III})$			1.1×10^{-1}	3.5×10^{-2}	6.8×10^{-1}
예 9	$\text{SnO}_2(\text{Sb}^V)$			5.1	1.6×10^{-2}	7.0×10^{-1}

● 예 10에 따라 준비된 상기 층은 각 증착 후에 짧은 열 처리 단계를 갖는 스킵 코팅을 3번 함으로써 코팅 타입의 유리 기판 상에 증착된다. 다음으로, 이전에 같이, 그것은 10분 동안 UV 조사선에 노출되고, 그후 350 내지 550°C 의 온도에서 1시간 동안 마지막 열처리 단계에 노출된다. 얻어진 층들은 열처리 온도에 따라 1.5×10^{-2} 및 $8 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ 사이의 고유 저항을 갖는데, 가장 낮은 고유 저항은 온도가 450 °C 주위에서 일어난다.

예 (6 내지 10)은 패터닝된 층을 얻기 위하여 예(1a 내지 5a)에 대하여와 같이 어떤에도 상기 마스크를 사용하여 반복될 수 있다.

예의 요점

결론적으로, 본 발명은 종-겔 루트를 통하여 층들을 합성하는 새로운 타입에 관한 것으로, UV 처리를 포함하여 그 제조 공정들 중 효율적으로 제어하고 그 상재의 형성 동안에 고도의 정도에 대하여 일관된 것에도 불구하고 SnO_2 를 기초로 한 층을 원위치에 형성시키는 것을 가능하게 하는 새로운 타입을 발견시켰다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

종-겔 루트(sol-gel route)를 경유하여 기판(1) 특히 무연한 기판 상에 금속 산화물(들)을 기초로 한 연속 또는 불연속 층을 증착시키기 위한 방법에 있어서,

- 하나 이상의 금속 전구물질(precursor), 하나 이상의 토크에이징제(chelating agent)/안정화제(stabilizing agent), 선택적으로 하나 이상의 용매 및/또는 하나 이상의 도펀트(dopant) 전구물질로부터 층(sol)의 준비 단계,
- 상기 기판(1)의 면들 중 한 면의 최소 부분 위에 층으로서의 상기 층을 증착하는 단계,
- 상기 기판(1) 상에 층으로서 증착된 상기 층의 최소 부분을 자외선으로 조사(irradiation)하는 단계,
- 상기 자외선으로 조사된 바로 그 최소 부분의 상기 층에 대한 열 처리 단계를 적어도 포함하는 것을 특징으로 하는 연속 또는 불연속 층을 증착시키기 위한 방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 조사 단계(c)는 n회($n \geq 1$) 반복되는 것을 특징으로 하는 연속 또는 불연속 층을 증착시키기 위한 방법.

청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 열 처리 단계(d)는 p회($p \geq 1$) 반복되는 것을 특징으로 하는 연속 또는 불연속 층을 증착시키기 위한 방법.

청구항 4

제 1항 내지 제 3항 중 어느 한 항에 있어서, 적어도 상기 조사 단계(c) 및/또는 상기 열 처리 단계(d)가 상기 조사 단계(들) 및 상기 열 처리 단계(들)을 교번하기 위하여, 적어도 한번 반복되는 것을 특징으로 하는 연속 또는 불연속 층을 증착시키기 위한 방법.

청구항 5

제 1항 내지 제 4항 중 어느 한 항에 있어서, 상거 조사 단계(c)와 상거 열 처리 단계(d)는 금속 산화물을 기초로 한 연속층을 얻기 위하여 상거 기판(1) 상에 증착된 상거 층을 전체에 걸쳐 수평되는 것을 특징으로 하는 연속 또는 불연속 층을 증착시키기 위한 방법.

청구항 6

제 1항 내지 제 5항 중 어느 한 항에 있어서, 상거 조사 단계(c) 또는 하나 이상의 상거 조사 단계(c)는 금속 산화물을 기초로 한 불연속/매칭된 층을 얻기 위하여 선택적으로 수행되는 것을 특징으로 하는 연속 또는 불연속 층을 증착시키기 위한 방법.

청구항 7

제 6항에 있어서, 상거 선택적 조사 단계는 상거 층 층과 상거 자외선의 방출 소스 사이에 마스크(mask)를 삽입함으로써 얻어지는 것을 특징으로 하는 연속 또는 불연속 층을 증착시키기 위한 방법.

청구항 8

제 6항 또는 제 7항에 있어서, 상거 선택적 조사 단계(c) 또는 하나 이상의 상거 조사 단계는,

상거 층 층 위에 또는 상거 층 층 가까이 마스크를 증착하는 단계와,

상거 마스크에 걸쳐 상거 층 층의 자외선 복사파로 조사하는 단계와,

상거 마스크를 제거하는 단계와,

상거 조사 단계 동안 마스크되는 상거 층 층의 영역을 제거하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 연속 또는 불연속 층을 증착시키기 위한 방법.

청구항 9

제 1항 또는 제 6항 중 어느 한 항에 있어서, 상거 금속 전구물질(들)은 할로겐화물(halide) 타입의 금속 염류(metal salts), 유기 금속 화합물 및 금속 알콕시화물(alkoxide)로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 연속 또는 불연속 층을 증착시키기 위한 방법.

청구항 10

제 9항에 있어서, 상거 금속 전구물질은 SnCl_2 , SnCl_4 , Sn-2-에틸헥사노에이트(ethylhexanoate), $\text{Sn}(\text{OR})_2$, 또는 $\text{SnR}'(\text{OR})_2$ (R 및 R'는 탄소를 포함하는 기(radical))의 형태로 있는 주석 전구물질인 것을 특징으로 하는 연속 또는 불연속 층을 증착시키기 위한 방법.

청구항 11

제 1항 내지 제 10항 중 어느 한 항에 있어서, 상거 칼레이트제(들)/안정화제(들)는 케톤(ketone) 및/또는 에스테르 기능을 갖는 유기 분자, 특히 2, 4-펜탄디온(2,4-pentanedione)의 β -디이케톤(β -diketone), 1-페닐-1,3-부탄디온(1-phenyl-1,3-butanedione) 및 에틸 아세토아세티드(ethyl acetoacetate) 타입의 유기 분자로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 연속 또는 불연속 층을 증착시키기 위한 방법.

청구항 12

제 1항 내지 제 11항 중 어느 한 항에 있어서, 상거 도펀트 전구물질은 트리플루오로아세트산(trifluoroacetic) 타입의 플루오로를 첨가한 유기산(fluorinated organic acid) 또는 SbCl_3 , La SbCl_6 타입의 금속 할로겐화물로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 연속 또는 불연속 층을 증착시키기 위한 방법.

청구항 13

제 1항 내지 제 12항 중 어느 한 항에 있어서, 상거 용매는 유기 용매, 특히 이소프로판올(isopropanol) 타입의 알코올 기능을 갖는 유기 용매이거나, 무기 용매, 특히 소듐 수산화물(sodium hydroxide) 용액 또는 암모니아수를 포함하는 용매인 것을 특징으로 하는 연속 또는 불연속 층을 증착시키기 위한 방법.

청구항 14

제 7항 또는 제 8항에 있어서, 상거 마스크는 포토리소그래피(photolithography)에 의해 증착된 포토마스크 타입의 수지를 기초로 하거나, 유리 타입의 기판 위에 증착되는 것을 특징으로 하는 연속 또는 불연속 층을 증착시키기 위한 방법.

청구항 15

제 1항 내지 제 14항 중 어느 한 항에 있어서, 상거 층(b)은 스핀 코팅(spin coating), 딥 코팅(dip coating), 라미네이션 코팅(laminar coating) 또는 스프레이(spraying)으로써 증착되는 것을 특징으로 하는 연속 또는 불연속 층을 증착시키기 위한 방법.

청구항 16

제 1항 내지 제 15항 중 어느 한 항에 있어서, 상거 조사 단계(c)는 상거 층 층에서의 세기가 변광하게는 100 내지 200mW/cm² 사이이고, 250 내지 360nm 사이의 복사파를 사용하는 것을 특징으로 하는 연속 또는 불연속 층을 증착시키기 위한 방법.

는 불연속 층을 증착시키기 위한 방법.

청구항 17

제 1항 내지 제 16항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 열처리 단계(d)는 100℃ 이상, 특히 200 내지 550℃ 사이에서 수행되는 것을 특징으로 하는 연속 또는 불연속 층을 증착시키기 위한 방법.

청구항 18

기판(1), 특히 투명한 기판에 있어서,

금속 산화물(들)을 포함하며, 제 1항 내지 제 17항 중 어느 한 항에 따른 상기 방법에 따른 졸-겔 루트를 통하여 얻어지는, 연속 또는 불연속/예칭된 층(2)을 갖는 것을 특징으로 하는 투명한 기판.

청구항 19

제 18항에 있어서, 유리 또는 유기 중합체(polymer)(들)로 제조되는 투명한 기판, 또는 세라믹이나 비트로세라믹(vitroceraic) 재료를 기초로 한 기판 또는 실리콘을 기초로 한 기판인 것을 특징으로 하는 투명한 기판.

청구항 20

제 18항 또는 제 19항에 있어서, 졸-겔 루트를 통하여 얻어진 상기 연속 또는 불연속/예칭된 층(2) 아래에 증착된, 특히 TiO_2 , ZrO_2 와 같은 금속 산화물, 또는 산화물, 산화카바이드(oxycarbide), 실리콘의 산화 질소화물(oxynitride) 또는 질소화물(nitride)로 제조된, 적어도 또다른 박막층(thin layer)을 포함하는 것을 특징으로 하는 투명한 기판.

청구항 21

층을 증착시키는 방법의 적용에 있어서,

상기 유리 타입의 투명한 기판이나 유기 중합체(들)를 기초로 한 투명한 기판, 세라믹이나 비트로세라믹(vitroceraic)을 기초로 한 기판 또는 실리콘을 기초로 한 기판 상에 층의 증착에 제 1항 내지 제 17항 중 어느 한 항에 따른 증착 방법의 적용.

청구항 22

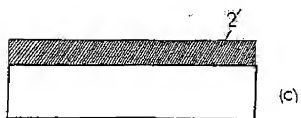
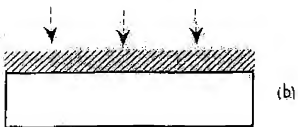
상기 증착 방법의 적용에 있어서,

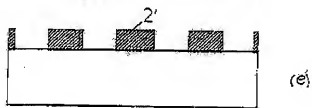
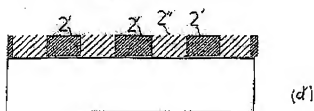
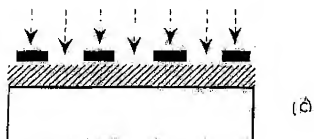
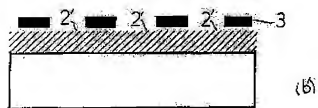
주석 산화물이나 도우핑된 주석 산화물, 특히 불소형 할로겐(fluorine-type halogen)(F:SnO₂)으로 도우핑된 주석 산화물, 또는 비스(As)로 도우핑된 주석 산화물(As:SnO₂)이나 안테몬으로 도우핑된 주석 산화물(Sb:SnO₂), 즉 주기율표의 Va 족의 금속으로 도우핑된 주석 산화물을 기초로 한 연속 또는 불연속/예칭된 층이나, 주석으로 도우핑된 인듐 산화물(ITO)를 기초로 한 연속 또는 불연속/예칭된 층을 증착하는 제 1항 내지 제 17항 중 어느 한 항에 따른 적용.

청구항 23

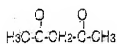
유리 제조 산업, 특히 가해지는 원도우와 안테나를 갖는 원도우를 위한 유리 제조 산업과, 전자 공학 산업, 특히 플러자마 스크린과 같은 평평한 스크린 타입의 방출 스크린이나 액티벌(activ) 스크린을 위한 전자 공학 산업, 및 발광지 산업에서 전도성 요소/전도 전극 또는 정전 방지 코팅을 제조하는, 제 1항 내지 제 17항 중 어느 한 항에 따른 상기 방법이나 제 18항 내지 제 20항 중 어느 한 항에 따른 상기 기판의 적용.

도면

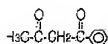




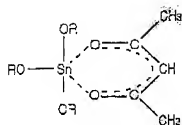
EP3



(a)

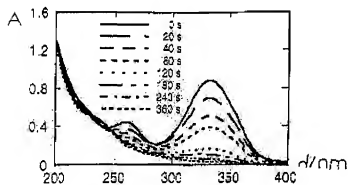


(b)



(c)

EP4



EP5

